
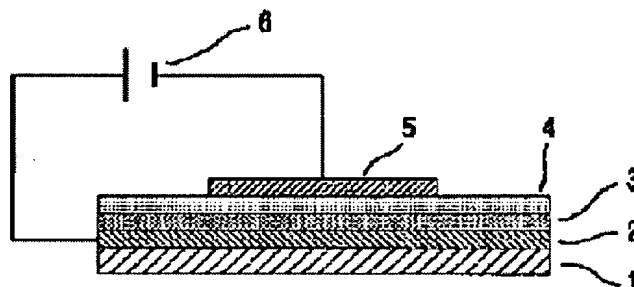


ELECTROLUMINESCENCE MATERIAL AND ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**Patent number:** JP2000159846**Publication date:** 2000-06-13**Inventor:** SAKAKIBARA MITSUHIKO; TAKEUCHI YASUMASA;
CHO TEIKOKU**Applicant:** JSR CORP; KOKUSAI KIBAN ZAIRYO KENKYUSHO;
TOGEN DENKI KOFUN YUGENKOSHI**Classification:****- international:** **H01L51/30**; H01L51/50; **H01L51/05**; H01L51/50; (IPC1-7): C08F297/00; C08L25/18; C08L39/04; C08L53/00; H05B33/14; H05B33/22**- european:** H01L51/30D4; H01L51/30D6**Application number:** JP19980337311 19981127**Priority number(s):** JP19980337311 19981127**Also published as:** US6451458 (B1)**Report a data error here****Abstract of JP2000159846**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescence material exerting a high luminous efficiency and durability and an electroluminescence element. **SOLUTION:** This electroluminescence material comprises a unit (AB) prepared by alternately copolymerizing a hole-transporting monomer and an electron-transporting monomer and a unit (A) prepared by polymerizing a hole-transporting monomer, wherein the molar ratio of the total structural units derived from the hole-transporting monomer and the electron-transporting monomer in unit (AB) to the structural units derived from the hole-transporting monomer in unit (A) is from 50:50 to 95:5. This electroluminescence element has a cathode layer 2, an electroluminescence material layer 3 comprising the electroluminescence material, an electron-transporting luminescent layer 4 and an anode layer 5.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159846

(P 2 0 0 0 - 1 5 9 8 4 6 A)

(43) 公開日 平成12年 6 月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F297/00		C08F297/00	3K007
C08L 25/18		C08L 25/18	4J002
39/04		39/04	4J026
53/00		53/00	
H05B 33/14		H05B 33/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-337311

(22) 出願日 平成10年11月27日 (1998. 11. 27)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地 2 丁目11番24号

(71) 出願人 597114270

株式会社国際基盤材料研究所
神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号

(71) 出願人 597114281

東元電機股▲ふん▼有限公司
台湾台北市松江路156-2

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

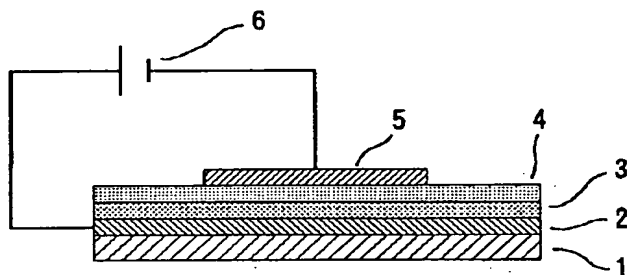
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス用材料およびエレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、耐久性に優れたエレクトロルミネッセンス用材料およびエレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなるユニット (A B) と、ホール輸送性モノマーが重合されてなるユニット (A) とからなり、ユニット (A B) におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、ユニット (A) におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で 50 : 50 ~ 95 : 5 である。本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、陽極層 2 と、上記のエレクトロルミネッセンス用材料よりなるエレクトロルミネッセンス用材料層 3 と、電子輸送発光層 4 と、陰極層 5 とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなるユニット(AB)と、ホール輸送性モノマーが重合されてなるユニット(A)とからなり、

前記ユニット(AB)におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、前記ユニット(A)におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で50:50~5:95であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項2】 ユニット(AB)よりなるブロック成分と、ユニット(A)よりなるブロック成分とから構成されたブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項3】 ユニット(AB)よりなる共重合体と、ユニット(A)よりなる重合体とからなる樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項4】 ユニット(AB)よりなるブロック成分およびユニット(A)よりなるブロック成分から構成されたブロック共重合体と、ユニット(AB)よりなる共重合体と、ユニット(A)よりなる重合体とからなる樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項5】 陽極層と、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス用材料よりなるエレクトロルミネッセンス用材料層と、電子輸送発光層と、陰極層とを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンス素子を構成するために用いられるエレクトロルミネッセンス用材料およびエレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成するホール輸送材料や電子輸送材料として、有機材料が使用され始めており、このような有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子の研究が活発に行われている。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する有機材料においては、優れた耐久性を有するものであること、高い発光効率を得られるものであることが要求される。

【0003】従来、ホール輸送性能を有する有機材料としては、ジアミン誘導体、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4', ジアミノビフェニル(以下、「TPD」ともいう。)等のアリー

ルバゾールなどの高分子有機材料が知られている。然るに、上記の低分子有機材料は、物理的または熱的な耐久性に乏しいものであるため、当該低分子有機材料によりホール輸送層を構成する場合には、エレクトロルミネッセンス素子の駆動中または保存中に当該ホール輸送層が変質してしまう、という欠点がある。また、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料は、ガラス転移点(Tg)が非常に高いものであるので、優れた耐久性を有するホール輸送層が得られるが、駆動電圧が非常に高く、また、ホール輸送性能が十分なものではないために発光効率が低く、実用上問題がある。

【0004】一方、電子輸送材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以下、「PBD」ともいう。)が知られているが、このPBDよりなる薄膜は安定性に欠ける、という問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その第1の目的は、発光効率が高く、耐久性に優れたエレクトロルミネッセンス用材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、発光効率が高く、耐久性に優れたエレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなるユニット(AB)と、ホール輸送性モノマーが重合されてなるユニット(A)とからなり、前記ユニット(AB)におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、前記ユニット(A)におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で50:50~5:95であることを特徴とする。

【0007】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、前記ユニット(AB)よりなるブロック成分と、前記ユニット(A)よりなるブロック成分とから構成されたブロック共重合体であってもよい。また、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、前記ユニット(AB)よりなる共重合体と、前記ユニット(A)よりなる重合体とからなる樹脂組成物であってもよい。また、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、前記ユニット(AB)よりなるブロック成分およびユニット(A)よりなるブロック成分から構成されたブロック共重合体と、前記ユニット(AB)よりなる共重合体と、前記ユニット(A)よりなる重合体とからなる樹脂組成物であってもよい。

【0008】本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、陽極層と、上記のエレクトロルミネッセンス用材料よりなるエレクトロルミネッセンス用材料層と、電子輸

送発光層と、陰極層とを有することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【エレクトロルミネッセンス用材料】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなるユニット (A B) と、ホール輸送性モノマーが重合されてなるユニット (A) とからなるものである。

【0010】ホール輸送性モノマーとしては、N-ビニルカルバゾール、3, 6-ジメチル-9-ビニルカルバゾール、3, 6-ジエチル-9-ビニルカルバゾール、3-メチル-9-ビニルカルバゾール、3-エチル-9-ビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体を用いることができる。これらの中では、N-ビニルカルバゾール、3, 6-ジメチル-9-ビニルカルバゾールが好ましい。

【0011】電子輸送性モノマーとしては、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-α-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール、2-(p-フェニルフェニル)-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体を用いることができる。これらの中では、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールが好ましい。

【0012】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料においては、ユニット (A B) におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、ユニット (A) におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で50:50~5:95、好ましくは40:60~10:90とされる。ユニット (A B) に係る構造単位の割合が過小の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、ホールトラップ性能が不十分なものとなり、一方、ユニット (A) に係る構造単位の割合が過小の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、電子トラップ性能が不十分なものとなり、好ましくない。

【0013】本発明において、ユニット (A B) およびユニット (A) は、いかなる状態で存在していてもよく、例えばブロック共重合体を構成するブロック成分として或いは重合体そのものとして存在していてもよい。具体的には、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、以下の第1の形態~第3の形態により構成することができる。

【0014】第1の形態：ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなるブロック成分 [ユニット (A B)] と、ホール輸送性モノマーが重

合されてなるブロック成分 [ユニット (A)] とから構成されたブロック共重合体

第2の形態：ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなる共重合体 [ユニット (A B)] と、ホール輸送性モノマーが重合されてなる重合体 [ユニット (A)] とからなる樹脂組成物

第3の形態：ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとが交互共重合されてなるブロック成分 [ユニット

(A B)] およびホール輸送性モノマーが重合されてなるブロック成分 [ユニット (A)] から構成されたブロック共重合体と、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなる共重合体 [ユニット (A B)] と、ホール輸送性モノマーが重合されてなる重合体 [ユニット (A)] とからなる樹脂組成物

【0015】【第1の形態】第1の形態において、エレクトロルミネッセンス用材料は、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなるブロック成分 (以下、「ブロック成分 (a b)」ともいう。) と、ホール輸送性モノマーが重合されてなるブロック成分 (以下、「ブロック成分 (a)」ともいう。) とから構成されたブロック共重合体 (以下、「特定のブロック共重合体」ともいう。) なるものである。

【0016】特定のブロック共重合体におけるブロック成分 (a b) の重量平均重合度は、5~5000であることが好ましい。この重量平均重合度が5未満の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性および安定性が不十分なものとなりやすく、一方、この重量平均重合度が5000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすい。

【0017】また、特定のブロック共重合体におけるブロック成分 (a) の重量平均重合度は、10~5000であることが好ましい。この重量平均重合度が10未満の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすく、一方、この重量平均重合度が5000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすい。

【0018】また、特定のブロック共重合体の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1000~1000000、好ましくは10000~500000である。この重量平均分子量が1000未満である場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じ

るため、好ましくない。

【0019】上記の特定のブロック共重合体は、ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとを、交互共重合し得る条件下において共重合することにより、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーのリビングポリマーを調製し、このリビングポリマーに対してホール輸送性モノマーを重合することにより、製造することができる。このようなリビング重合法としては、リビングカチオン重合法またはリビングラジカル重合法を利用することが好ましい。

【0020】リビングカチオン重合法により特定のブロック共重合体を得る場合においては、適宜の重合溶媒中において、例えばホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーを、両者を交互共重合させ得るカチオン重合触媒の存在下にカチオン重合することにより、ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとが交互共重合されてなるカチオン性リビングポリマーを形成し、このカチオン性リビングポリマーに対してホール輸送性モノマーをカチオン重合する。

【0021】以上において、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。カチオン重合触媒としては、 HI-ZnI_2 、 I_2 、 I_2 - HI などの触媒を用いることができ、その他には、メタルハライド・エーテル錯体などのルイス酸と塩基とを組合わせてなる触媒を用いることもできる。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、最初に重合されるホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーの合計1モルに対して0.0001～0.5モルである。反応温度は、例えば-150～50℃である。また、ブロック成分(a)を形成するためのホール輸送性モノマーは、カチオン性リビングポリマー〔ブロック成分(ab)〕を形成した後、反応系に添加されてもよいが、カチオン性リビングポリマーを形成する前に反応系に添加されていてもよい。

【0022】リビングラジカル重合法により特定のブロック共重合体を得る場合においては、適宜の重合溶媒中において、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーを、両者を交互共重合させ得るラジカル重合触媒の存在下にラジカル重合することにより、ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとが交互共重合されてなるラジカル性リビングポリマーを形成し、このラジカル性リビングポリマーに対してホール輸送性モノマーをラジカル重合する。

【0023】以上において、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶

媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒などを用いることができる。ラジカル重合触媒としては、過酸化物と、4-メチルスルホニルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシド、2, 2', 5, 5'-テトラメチルピロリジンオキシド、4-オキソ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシドなどのN-オキシラジカルとの組合せよりなる系、スルフィド系の触媒を用いることができる。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001～0.5モルである。反応温度は、末端保護されたリビンググループが解裂されるのに必要なエネルギーによって決定され、例えば-10～150℃である。また、ブロック成分(a)を形成するためのホール輸送性モノマーは、ラジカル性リビングポリマー〔ブロック成分(ab)〕を形成した後、反応系に添加されてもよいが、ラジカル性リビングポリマーを形成する前に反応系に添加されていてもよい。

【0024】〔第2の形態〕第2の形態において、エレクトロルミネッセンス用材料は、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されてなる共重合体(以下、「共重合体(ab)」ともいう。)と、ホール輸送性モノマーが重合されてなる重合体(以下、「重合体(a)」ともいう。)とからなる樹脂組成物により構成される。

【0025】共重合体(ab)は、ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとを、交互共重合し得る条件下において共重合することにより得られる。この共重合体(ab)の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1150～1000000、特に11500～500000であることが好ましい。この重量平均分子量が1150未満である場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0026】ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーの共重合法としては、交互共重合し得るものであれば種々の方法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法、好ましくはそれらの対応するリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法を利用することができる。

【0027】ラジカル重合法によって共重合体(ab)を得る場合において、ラジカル重合触媒としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサ

イドなどの過酸化物、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチラートなどのアゾ化合物を用いることができる。これらの中では、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、アゾビスイソブチロニトリルが好ましい。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。また、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などを用いることができる。また、反応温度は、例えば0~100℃である。

【0028】アニオン重合法によって共重合体(a,b)を得る場合において、アニオン重合触媒としては、ナフタレンカリウム、ブチルリチウム等のアルカリ金属化合物、バリウムとアルミニウムとのアト型錯体などのアルカリ土類金属化合物を用いることができる。これらの中では、ブチルリチウム、ナフタレンリチウムが好ましい。このようなアニオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、重合溶媒としては、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば0~100℃である。

【0029】カチオン重合法によって共重合体(a,b)を得る場合において、カチオン重合触媒としては、フッ化ホウ素のエーテル錯体、ヨウ化水素等のハロゲン、四塩化スズ等のハロゲン化金属を用いることができる。これらの中では、フッ化ホウ素エチルエーテル錯体、ヨウ化水素、四塩化スズが好ましい。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50℃である。

【0030】〈重合体(a)〉重合体(a)は、ホール輸送性モノマーを重合することにより得られる。この共重合体(a)の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1000~1000000、特に5000~500000であることが好ましい。この重量平均分子量が1000未満である場合には、得られるエレクトロルミネセン

ス用材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0031】ホール輸送性モノマーの重合法としては、種々の方法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法、好ましくはそれらの対応するリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法を利用することができる。

【0032】ラジカル重合法によって重合体(a)を得る場合において、ラジカル重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)等の過酸化物、テトラエチルチウラムジスルフィド等のジチオカルバメート誘導体などの公知のものを用いることができる。特に、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシサイド(TEMPO)などのN-オキシラジカルと、ラジカル開始剤とを組み合わせた触媒系によって、リビングラジカル重合を行うことが好ましい。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。また、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-10~150℃である。

【0033】アニオン重合法によって重合体(a)を得る場合において、アニオン重合触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属による有機金属化合物が用いられ、例えば、ナフチルナトリウム等のアルフィン触媒、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム等のアルキルリチウム、フェニルリチウム等のアリールリチウム、ジエチル亜鉛などのアルキル亜鉛、リチウムアルキルマグネシウム、リチウムアルキルバリウム等のアト錯体などが挙げられる。これらの中では、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。また、重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-50~100℃である。

【0034】カチオン重合法によって重合体(a)を得る場合において、カチオン重合触媒としては、トリフル

オロボレート、四塩化錫等のルイス酸、硫酸、塩酸等の無機酸、カチオン交換樹脂などの公知のものを用いることができる。特に、 HI 、 HI-ZnI_2 などの触媒によって、リビングカチオン重合を行うことが好ましい。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50℃である。

【0035】第2の形態において、エレクトロルミネッセンス用材料は、上記共重合体(ab)と上記重合体(a)とを混合することにより得られる。共重合体(ab)と重合体(a)との割合は、共重合体(ab)におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、重合体(a)におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で50:50~95:5となる範囲であれば特に限定されないが、通常、共重合体(ab)100重量部に対して重合体(a)が10~100重量部、好ましくは100~800重量部である。

【0036】〔第3の形態〕第3の形態において、エレクトロルミネッセンス用材料は、特定のブロック共重合体と、共重合体(ab)と、重合体(a)とからなる樹脂組成物により構成され、三者を混合することにより得られる。特定のブロック共重合体と共重合体(ab)と重合体(a)との割合は、特定のブロック共重合体のブロック成分(ab)および共重合体(ab)の各々におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、特定のブロック共重合体のブロック成分(a)および重合体(a)の各々におけるホール輸送性モノマーに由来する構造単位の合計との割合が、モル比で50:50~95:5となる範囲であれば特に限定されないが、通常、特定のブロック共重合体100重量部に対して、共重合体(ab)が10~1000重量部、好ましくは100~800重量部、重合体(a)が50~1000重量部、好ましくは100~800重量部である。

【0037】〔エレクトロルミネッセンス素子〕図1は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子においては、透明基板1上に、陽極層(ホール注入電極層)2が設けられ、この陽極層2上には、上記のエレクトロルミネッセンス用材料よりなるエレクトロルミネッセンス用材料層3が設けられ、このエレクトロルミネッセンス用材料層3上には、電子輸送発光層4が設けられ、この電子輸送発光層4上には、陰極層(電子注入電極層)5が設けられている。そして、陽

極層2および陰極層5は直流電源6に接続されている。

【0038】以上において、透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板、石英ガラス基板などを用いることができる。陽極層2としては、仕事関数の大きい

(例えば4eV以上)材料よりなるもの、例えばITO膜、酸化スズ(SnO_2)膜、酸化銅(CuO)膜、酸化亜鉛(ZnO)膜などを用いることができる。電子輸送発光層4を構成する材料としては、トリスキノリノラートアルミニウムに代表されるヒドロキシキノリンの金属錯化物や、ヒドロキシベンズオキサゾール、ヒドロキシベンズチアゾールの金属錯化物などを用いることができる。陰極層5としては、仕事関数の小さい(例えば4eV以下)材料よりなるもの、例えばアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜などを用いることができる。エレクトロルミネッセンス用材料層3および電子輸送発光層4の各々の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10~1000nm、好ましくは50~200nmの範囲で選択される。

【0039】このようなエレクトロルミネッセンス素子のエレクトロルミネッセンス用材料層3は、例えば以下のようにして形成される。まず、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料が適宜の有機溶剤中に溶解されてなる塗布液を調製する。そして、透明基板1上に形成された陽極層2の表面に、調製した塗布液を塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、エレクトロルミネッセンス用材料層3が形成される。

【0040】以上において、塗布液を調製するための有機溶剤としては、用いられるエレクトロルミネッセンス用材料〔特定のブロック共重合体、共重合体(ab)若しくは重合体(a)〕を溶解し得るものが用いられ、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、乳酸エチル、PEGミア、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が70~150℃程度の有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の使用割合は、エレクトロルミネッセンス用材料の種類によって異なるが、通常、塗布液中のエレクトロルミネッセンス用材料の濃度が0.1~10重量%となる割合である。また、塗布液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法などを利用することができる。

【0041】上記のエレクトロルミネッセンス素子においては、直流電源6により、陽極層2と陰極層5との間に直流電圧が印加されると、エレクトロルミネッセンス用材料層3および電子輸送発光層4が発光し、この光は

陽極層 2 およびガラス基板 1 を介して放射される。このような構成のエレクトロルミネッセンス素子によれば、エレクトロルミネッセンス用材料層 3 が、ホール輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーが交互共重合されるユニット (A B) と、ホール輸送性モノマーが重合されてなるユニット (A) とよりなるため、ホール輸送能および電子輸送能が効率よく発現され、その結果、高い発光効率を得られ、しかも、耐久性が高くて長い使用寿命が得られる。

【0042】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」は、「重量部」を意味する。

【0043】〔調製例 1〕N-ビニルカルバゾール 9.5 ミリモルおよび 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール 0.5 ミリモルを、50 ミリリットルの耐圧瓶内に入れ、この耐圧瓶内の窒素ガス置換を繰り返して行った。更に、耐圧瓶内にアゾビス (1-アセトキシフェニルエタン) 0.1 ミリモルおよび脱水ジメチルホルムアミド 10 ミリリットルを添加し、60℃で 1 時間モノマーの重合を行うことにより、N-ビニルカルバゾールおよび 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールが交互に重合されてなるブロック成分 (a b) と、N-ビニルカルバゾールが重合されてなるブロック成分 (a) とからなる特定のブロック共重合体を得た。なお、上記の重合においては、一定時間毎に反応系の組成の変化を調べ、N-ビニルカルバゾールと、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとが交互に重合されていることを確認しながら行った。以下、得られた特定のブロック共重合体を特定のブロック共重合体 (1) という。

【0044】上記の特定のブロック共重合体 (1) を分析したところ、ブロック成分 (a b) における N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位および 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位の合計と、ブロック成分 (a) における N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位との割合は、モル比で 10:90 であった。また、ブロック成分 (a b) の重量平均重合度は 30 であり、ブロック成分 (a) の重量平均重合度は 600 であ

り、特定のブロック共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (溶媒: テトラヒドロフラン) によるポリスチレン換算で、58000 であった。

【0045】〔調製例 2~3 (特定のブロック共重合体の調製)〕N-ビニルカルバゾールおよび 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールの量を、下記表 1 に示す量に変更したこと以外は、調製例 1 と同様にして特定のブロック共重合体を得た。以下、この調製例 2~3 で得られた特定のブロック共重合体を特定のブロック共重合体 (2) ~ (3) という。得られた特定のブロック共重合体 (2) ~

(3) について、ブロック成分 (a b) における N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位および 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位の合計と、ブロック成分 (a) における N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位との割合、ブロック成分 (a b) の重量平均重合度、ブロック成分 (a) の重量平均重合度、並びに特定のブロック共重合体の重量平均分子量を表 1 に示す。

【0046】〔調製例 4 (共重合体 (a b) の調製)〕N-ビニルカルバゾール 5.0 ミリモルおよび 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール 5.0 ミリモルを用い、調製例 1 と同様の操作を行うことにより、N-ビニルカルバゾールおよび 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールが交互に重合されてなる共重合体 (a b) を得た。得られた共重合体 (a b) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (溶媒: テトラヒドロフラン) によるポリスチレン換算で、19000 であった。

【0047】〔調製例 5 (重合体 (a) の調製)〕N-ビニルカルバゾール 10.0 ミリモルを用い、調製例 1 と同様の操作を行うことにより、N-ビニルカルバゾールが重合されてなる重合体 (a) を得た。得られた重合体 (a) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (溶媒: テトラヒドロフラン) によるポリスチレン換算で、180000 であった。

【0048】

【表 1】

		調製例 1	調製例 2	調製例 3	調製例 4	調製例 5
NVK (ミリモル) * 1		9.5	9.0	8.0	5.0	10.0
OXD (ミリモル) * 2		0.5	1.0	2.0	5.0	—
重合度	ブロック成分 (a b)	30	55	110	—	—
	ブロック成分 (a)	600	550	500	—	—
重量平均分子量		58000	28000	32000	18000	180000
ブロック成分 (a b) の構造単位とブロック成分 (a) の構造単位とのモル比	ブロック成分 (a b)	10	20	40	100	0
	ブロック成分 (a)	90	80	60	0	100

* 1 NVK : N-ビニルカルバゾール

* 2 OXD : 2-β-ナフチル-5-(ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール

【0049】〔比較調製例（電子輸送性モノマーの重合体の調製）〕50ミリリットルの耐圧瓶の内部を窒素ガス置換した後、この耐圧瓶内に窒素気流下において、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール10ミリモルおよびN, N-ジメチルホルムアミド9ミリリットルを入れ、攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル0.2ミリモルを添加し、70℃で1時間モノマーの重合を行うことにより、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールの重合体を得た。以下、この重合体を「重合体 (b)」という。得られた重合体 (b) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法（溶媒：テトラヒドロフラン）によるポリスチレン換算で、18000であった。

【0050】〈実施例1〉調製例1で得られた特定のブロック共重合体 (1) をエレクトロルミネッセンス用材料として用い、当該特定のブロック共重合体 (1) 1部を、クロロホルム／クロロベンゼン混合溶媒（重量比が8／2）200部に溶解することにより、塗布液を調製した。この塗布液を、スピンコーターによって、表面にITO膜（陽極層）が形成された5cm角のガラス基板上に塗布した後、有機溶剤の除去処理を行うことにより、厚みが50nmのエレクトロルミネッセンス用材料層を形成した。次いで、エレクトロルミネッセンス用材料層上に、トリスキノリノラートアルミナよりなる厚みが60nmの電子輸送発光層を形成し、この電子輸送発光層上に、蒸着法によって厚みが100nmの5mm角のマグネシウム／銀アロイ（重量比10：1）膜（陰極層）を形成することにより、図1に示す構成のエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0051】〈実施例2～3〉エレクトロルミネッセンス用材料として、調製例2～3で得られた特定のブロック共重合体 (2) ～ (3) を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0052】〈実施例4〉エレクトロルミネッセンス用

材料として、調製例4で得られた共重合体 (a b) および調製例5で得られた重合体 (a) を、当該共重合体 (a b) における構造単位と当該重合体 (a) における構造単位とのモル比が20：80となる割合で用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0053】〈実施例5〉エレクトロルミネッセンス用材料として、調製例2で得られた特定のブロック共重合体 (2) をモノマー換算で0.1ミリモル、調製例4で得られた共重合体 (a b) をモノマー換算で0.2ミリモル、および調製例5で得られた重合体 (a) をモノマー換算で0.7ミリモル用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0054】〈比較例1〉エレクトロルミネッセンス用材料として、比較調製例で得られた重合体 (b) を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0055】〈比較例2〉エレクトロルミネッセンス用材料として、調製例4で得られた共重合体 (a b) を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0056】〔エレクトロルミネッセンス素子の評価〕

(1) 発光輝度：実施例1～6および比較例に係るエレクトロルミネッセンス素子の各々に対し、0～30Vの直流電圧を印加することにより、当該エレクトロルミネッセンス素子を発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製-100）により測定した。

(2) 耐久性：実施例1～6および比較例に係るエレクトロルミネッセンス素子の各々を、初期の発光輝度が300cd/cm²となる条件で連続発光させ、発光開始からその発光輝度が初期の発光輝度の2分の1となるまでの時間（半減期）を測定した。以上、結果を下記表2に示す。

【0057】

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
ユニット (AB) の構造 単位とユニット (A) の 構造単位とのモル比	ユニット (AB)	1 0	2 0	4 0	2 0	2 2	—	1 0 0
	ユニット (A)	9 0	8 0	6 0	8 0	7 8	—	0
発光輝度 (cd/m ²)		6 6 0 0	8 5 0 0	6 0 0 0	8 0 0 0	8 1 0 0	0	4 0 0
半減期 (時間)		≥ 1 0 0	≥ 1 0 0	≥ 1 0 0	≥ 1 0 0	≥ 1 0 0	0	5

【0058】表2から明らかなように、実施例1～5に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、比較例1～2に係るエレクトロルミネッセンス素子に比べ、高い発光効率を得られると共に、優れた耐久性が得られることが確認された。

【0059】

【発明の効果】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料によれば、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れたエレクトロルミネッセンス素子を構成することができる。本発明のエレクトロルミネッセンス素子によれば、高い発光効率を得られると共に、優れた耐久性が得られる。

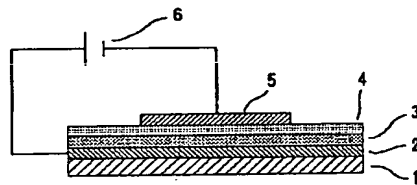
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のブロック共重合体を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極層
- 3 エレクトロルミネッセンス用材料層
- 4 電子輸送発光層
- 5 陰極層
- 6 直流電源

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H05B 33/22

識別記号

F I
H05B 33/22

テーマコード (参考)

B
D

(72) 発明者 榊原 満彦
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72) 発明者 竹内 安正
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72) 発明者 丁 定国
東京都目黒区鷹番3丁目23番10号
Fターム (参考) 3K007 AB00 AB03 CA01 CA02 CA05
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01
4J002 BC10X BJ00Y BP03W BP031
4J026 HA08 HA19 HA23 HA28 HA29
HA32 HA39 HA49 HB19 HB32
HB43 HB45 HE01 HE06

